

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-179868  
(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/36  
B32B 27/30  
// C08L 33:04  
C08L 67:02

(21)Application number : 09-349169  
(22)Date of filing : 18.12.1997

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP  
(72)Inventor : KOTANI SATOYUKI  
TAMURA KOICHI

## (54) POLYETHYLENE TEREPHTHALATE-BASED RESIN LAMINATE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce variation in tone of color while transparency and weatherability are excellent by a method wherein a covering layer consisting of an acrylic resin is provided on at least one side of a base material sheet of amorphous state which comprises a polyethylene terephthalate-based resin of a specific repeating total constitutional unit in an ethylene terephthalate unit.

**SOLUTION:** An acrylic resin constituting a covering layer is provided on at least one side of a base material sheet of amorphous state which comprises a polyethylene terephthalate-based resin of which an ethylene terephthalate unit is 80 mol.% or higher of a repeating total constitutional unit. For the acrylic resin, monopolymer of methyl methacrylate or acrylonitrile, or copolymer or the like having those as main constituents are preferable. Further, it is also preferable to provide an intermediate layer comprising polyethylene terephthalate-based resin between the base material sheet and the acrylic resin covering layer. For the laminating method, for example, a preheated acrylic resin film is laminated by pressure fixing separately on the base material sheet and the intermediate layer, or on the laminate thereof after co-extrusion molding.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-179868

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

27/30

27/30

A

// C 0 8 L 33:04

67:02

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-349169

(22) 出願日 平成9年(1997)12月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 小谷 智行

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 田村 浩一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体

(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れると共に、耐候性に優れ、特に色調変化の小さいポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体を提供する。

【解決手段】 エチレンテレフタレート単位が繰り返し全構成単位の80モル%以上を占めるポリエチレンテレフタレート系樹脂からなり、実質的に非晶状態の基材シート of の少なくとも片面に、アクリル系樹脂からなる被覆層が設けられているポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位が繰り返し全構成単位の80モル%以上を占めるポリエチレンテレフタレート系樹脂からなり、実質的に非晶状態の基材シートの少なくとも片面に、アクリル系樹脂からなる被覆層が設けられていることを特徴とするポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

【請求項2】 ポリエチレンテレフタレート系樹脂基材シートとアクリル系樹脂被覆層との間に、ポリエチレンテレフタレート系樹脂（但し、エチレンテレフタレート単位の繰り返し全構成単位に占める割合は、基材シートにおけるより小さいこととする。）からなり、実質的に非晶状態の中間層が設けられている請求項1に記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

【請求項3】 基材シートのポリエチレンテレフタレート系樹脂のエチレンテレフタレート単位が繰り返し全構成単位の91モル%以上である請求項1又は2のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

【請求項4】 アクリル系樹脂被覆層の波長350nmでの光線透過率が1%以下である請求項1乃至3のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

【請求項5】 ポリエチレンテレフタレート系樹脂基材シートの厚みが0.5～1.0mmであり、アクリル系樹脂被覆層の厚みが0.01～0.1mmである請求項1乃至4のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

【請求項6】 ヘーズが5%以下である請求項1乃至5のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

【請求項7】 カーボンアークウェザーメーターにて1000時間暴露後の色調変化が、JIS Z8730に規定されるL\*a\*b\*表色系による色差 $\Delta E^*_{ab}$ で10以下である請求項1乃至6のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体に関し、更に詳しくは、透明性に優れると共に、耐候性に優れ、特に色調変化の小さいポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ポリエチレンテレフタレート系樹脂は、優れた機械的性質および化学的特性に加え、その優れた透明性、気体遮断性、安全衛生性等の面から注目され、押出成形されてフィルムやシート等として各種用途において著しい伸びを示している。しかしながら、このポリエチレンテレフタレート系樹脂は、耐候性に劣り、例えば屋外の環境に晒された場合、色調や透明性、及び耐衝撃性等が低下するという問題があり、従来

より、各種の紫外線吸収剤や光安定剤をポリエチレンテレフタレート系樹脂に添加してその耐候性を改良する試みがなされているが、十分な解決に至っているとは言えないのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の現状に鑑み、透明性に優れると共に、耐候性に優れ、特に色調変化の小さいポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成すべくなされたものであって、即ち、本発明は、エチレンテレフタレート単位が繰り返し全構成単位の80モル%以上を占めるポリエチレンテレフタレート系樹脂からなり、実質的に非晶状態の基材シートの少なくとも片面に、アクリル系樹脂からなる被覆層が設けられているポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体、を要旨とする。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において、基材シートを構成するポリエチレンテレフタレート系樹脂としては、テレフタル酸又はそのアルキル（炭素数1～4程度）エステルを主成分とするジカルボン酸単位とエチレングリコールを主成分とするグリコール単位との重縮合体であつて、このエチレンテレフタレート単位が繰り返し全構成単位の80モル%以上、好ましくは91モル%以上を占めるものを言う。エチレンテレフタレート単位が前記範囲未満では、基材シートとして機械的性質及び化学的特性が劣り、又、積層体として耐候性の改良が期待できない。

【0006】尚、テレフタル酸及びそのアルキルエステル以外のジカルボン酸単位としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、又、エチレングリコール以外のグリコール単位として、例えば、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等の脂肪族グリコール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式グリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族グリコール、更に、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられる。中で、ジカルボン酸単位としてはイソフタル酸等が、又、グリコール単位としてはジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメチロール等が好適である。

【0007】又、前記ポリエチレンテレフタレート系樹脂は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒中で30℃で測定した極限粘度が0.5~1.3dl/gの範囲のものが好ましく、0.7~0.9dl/gの範囲のものが特に好ましい。極限粘度が前記範囲未満では、基材シートとしての耐衝撃性等の機械的性質が劣る傾向となり、又、前記範囲超過では、基材シートの製造自体が困難となる傾向となる。

【0008】尚、本発明において、基材シートを構成する前記ポリエチレンテレフタレート系樹脂には、例えば、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の他の樹脂が、本発明の効果を損なわない範囲で配合されていてもよく、その場合の配合量は30重量%以下程度である。又、樹脂製造工程や樹脂成形工程内で生じたスクラップ樹脂が配合されていてもよく、その場合の配合量は50重量%以下程度である。

【0009】本発明における前記基材シートの厚みは、0.5~10mmの範囲であるのが好ましく、1~10mmの範囲であるのが特に好ましく、2~7mmの範囲であるのが更に好ましい。基材シートの厚みが前記範囲未満では、基材シートとしての剛性や耐衝撃性等の機械的性質が劣る傾向となり、又、前記範囲超過では、積層体としての透明性に問題が生じる傾向となる。

【0010】尚、本発明においては、前記ポリエチレンテレフタレート系樹脂基材シートと後記するアクリル系樹脂被覆層との間に、両者の接着性向上のために、必要に応じてポリエチレンテレフタレート系樹脂からなる中間層が設けられていてもよく、そのポリエチレンテレフタレート系樹脂としては、基材シートを構成するポリエチレンテレフタレート系樹脂と同様に、テレフタル酸又はそのアルキル(炭素数1~4程度)エステルを主成分とするジカルボン酸単位とエチレングリコールを主成分とするグリコール単位との重縮合体からなるが、このもののエチレンテレフタレート単位の繰返し全構成単位に占める割合は、基材シートにおけるものより小さいものが用いられ、具体的には、90モル%以下であるのが好ましい。尚、テレフタル酸及びそのアルキルエステル以外のジカルボン酸単位、及び、エチレングリコール以外のグリコール単位としては、基材シートにおける同様のものが挙げられる。又、この中間層の厚みは、0.01~1mmの範囲であるのが好ましい。

【0011】本発明において、前記基材シートの少なくとも片面に設けられる被覆層を構成するアクリル系樹脂としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の単独重合体、又はこれらを主成分とする共重合体等が挙げられ、具体的には、ポリアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルーアクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸エチル共重合体、メタクリル酸メチルーメタクリル酸エチル共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体等、及びゴム状重合体へのアクリロニトリル及び/又はメタクリル酸エステルのグラフト共重合体等を挙げることができる。中でも、メタクリル酸メチル又はアクリロニトリルの単独重合体、又はこれらを主成分とする共重合体等が好ましい。

【0012】本発明において、前記アクリル系樹脂からなる被覆層の厚みは、0.01~0.1mmの範囲であるのが好ましく、0.02~0.08mmであるのが特に好ましい。被覆層の厚みが前記範囲未満では、積層体としての耐候性の改良効果が不十分となる傾向となり、又、前記範囲超過では、耐候性の改良効果が飽和に達すると共に経済的に不利となる。又、このアクリル系樹脂被覆層は、波長350nmでの光線透過率が1%以下であるものが好ましい。波長350nmでの光線透過率が前記範囲超過では、積層体としての耐候性の改良効果が不十分となる傾向となる。

【0013】尚、本発明においては、前記基材シートを構成するポリエチレンテレフタレート系樹脂、前記中間層を構成するポリエチレンテレフタレート系樹脂、及び、前記被覆層を構成するアクリル系樹脂には、ヒンダードフェノール系、亜燐酸エステル系、チオエーテル系等の酸化防止剤や、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ヒンダードアミン系、シアノアクリレート系等の光安定剤を含有させることを排除するものではなく、その場合、各樹脂に対して0.001~10重量%の範囲で含有させることが好ましく、0.01~3重量%の範囲で含有させることが特に好ましい。更に、本発明においては、前記酸化防止剤、光安定剤の外に、染料や顔料等の着色剤、酸化チタンやカーボンブラック等の紫外線遮断剤、ガラス繊維、フレカ、マイカ、カーボンファイバー、及びチタン酸カリファイバー等の強化材、シリカ、クレイ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、及びガラスビーズ等の充填材、無機系および有機系の核剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤等の添加剤を含有させることができる。

【0014】本発明のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体の製造は、従来公知のドライラミネーション、逐次押出ラミネーション、サンドイッチ押出ラミネーション、共押出成形、およびそれらの組み合わせ等によりなされるが、基材シート及び中間層を構成するポリエチ

レンテフタレート系樹脂は、実質的に非晶状態のものとする必要があり、そのための少なくとも基材シート及び中間層の成形条件としては、ポリエチレンテフタレート系樹脂を、常法により、乾燥した後、押出機にて熔融押出成形し、ロール上で冷却固化させる方法によるのが好ましく、その際の押出樹脂温度を通常の200～320℃の範囲とし、冷却ロールの温度を好ましくは0～70℃、特に好ましくは10～50℃の範囲として急冷し固化させる。又、その冷却時、タッチロールにてシートを冷却ロールに圧着させることが好ましい。尚、ここで、「実質的に非晶状態」とは、X線解析により求めた結晶化度が、10%以下のものを言う。

【0015】基材シート、中間層、及び被覆層の具体的積層方法を挙げれば、基材シートを前述の条件により押出成形し、又は基材シートと中間層とを別々に前述の条件により押出成形するかあるいは共押出成形するかした後、該基材シート、又は該基材シートと中間層との積層物に、熱ロールやヒーターにより100～200℃程度に予熱したアクリル系樹脂フィルムをロール間で圧着ラミネートして被覆層を形成する方法、又、基材シート、又は基材シートと中間層との積層物の成形時に、これらのシート等の押出後冷却固化前の100～300℃程度の温度範囲のときに、アクリル系樹脂フィルムをロール間で圧着ラミネートして被覆層を形成する方法、基材シートと被覆層、又は基材シートと中間層と被覆層とを共押出成形する方法等がある。

【0016】本発明のポリエチレンテフタレート系樹脂積層体の積層構造としては、具体的には、例えば、基材シート／被覆層、被覆層／基材シート／被覆層、基材シート／中間層／被覆層、被覆層／中間層／基材シート／中間層／被覆層、等が挙げられるが、本発明においては、発明の効果を損なわない範囲で他の機能の付与等を目的として、これら積層体の各層間又は表裏面に更に他の層が設けられていてもよい。

【0017】以上説明した本発明のポリエチレンテフタレート系樹脂積層体は、透明性に優れると共に耐候性に優れるが、透明性としては、ヘーズが5%以下であるものが好ましく、3%以下であるものが特に好ましく、2%以下であるものが更に好ましい。又、耐候性としては、カーボンアークウェザーメーターにて1000時間暴露後の色調変化が、JIS Z 8730に規定される $L^* a^* b^*$ 表色系による色差 $\Delta E^*_{ab}$ で10以下であるものが好ましく、5以下であるものが特に好ましく、2以下であるものが更に好ましい。

【0018】本発明のポリエチレンテフタレート系樹脂積層体は、成形されたシート状のままで、あるいは、従来公知の真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、及びそれらにさらにプラグアシストした成形法等の熱成形方法によって所望の形状に賦形されて、サインボード、看板、窓板、グリーンハウス、仕切り板、屋根板、

機械カバー、安全カバー、照明カバー等の各種用途に好適に用いられる。

#### 【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

基材シート用樹脂として、ジカルボン酸単位がテレフタル酸98モル%、イソフタル酸2モル%、グリコール単位がエチレングリコール98モル%、ジエチレングリコール2モル%から得られ、エチレンテフタレート単位が繰り返し全構成単位の96モル%を占めるポリエチレンテフタレート系樹脂（極限粘度0.83dl/g）を用い、中間層用樹脂として、ジカルボン酸単位がテレフタル酸70モル%、イソフタル酸30モル%、グリコール単位がエチレングリコール98モル%、ジエチレングリコール2モル%から得られ、エチレンテフタレート単位が繰り返し全構成単位の68モル%を占めるポリエチレンテフタレート系樹脂（極限粘度0.83dl/g）を用い、非晶状態のポリエチレンテフタレート系樹脂からなる厚み3.8mmの基材シートの両面に、非晶状態のポリエチレンテフタレート系樹脂からなる各厚み0.1mmの中間層が設けられた3層積層物を共押出成形した。引き続いて、得られた3層積層物の両面に、厚み0.05mmで、波長350nmでの光線透過率が1%未満のアクリル系樹脂フィルム（三菱レイヨン社製、「アクリブレンHBS006」）を160℃の熱ロールにて予熱して圧着ラミネートし、5層のポリエチレンテフタレート系樹脂積層体を製造した。得られた積層体について、以下に示す方法で、透明性及び耐候性を評価して、結果を表1に示した。

#### 【0020】透明性

JIS K 7105に準拠して、ヘーズを測定した。

#### 耐候性

サンシャインカーボンアークウェザーメーター（スガ試験機社製、「WEL-SUN-HCA-1」）を用い、槽内温度45℃、バックパネル温度63℃、連続照射、水噴霧サイクル12分/60分、の条件下にて、積層体を1000時間暴露した後の色調の暴露前の色調に対する変化を、JIS Z 8730に規定される $L^* a^* b^*$ 表色系による下記式の色差 $\Delta E^*_{ab}$ で算出した。

【0021】 $\Delta E^*_{ab} = \{ (L^* - L^*')^2 + (a^* - a^*')^2 + (b^* - b^*')^2 \}^{1/2}$ （式中、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ は、それぞれ照射後の、 $L^*$ は、 $L^* a^* b^*$ 表色系における明度、 $a^*$ 、 $b^*$ は、 $L^* a^* b^*$ 表色系における色座標であり、 $L^*'$ 、 $a^*'$ 、 $b^*'$ は、それぞれ照射前のものである。）

#### 【0022】実施例2

中間層用樹脂として、ジカルボン酸単位がテレフタル酸100モル%、グリコール単位がエチレングリコール9

0モル%、1,4-シクロヘキサンジメチロール8モル%、ジエチレングリコール2モル%から得られ、エチレンテレフタレート単位が繰り返し全構成単位の90モル%を占めるポリエチレンテレフタレート系樹脂（極限粘度0.82dl/g）を用い、厚み2.8mmの基材シートの両面に各厚み0.1mmの中間層が設けられた3層積層物を用いた外は、実施例1と同様にして、5層のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体を製造し、得られた積層体について、透明性及び耐候性を評価して、結果を表1に示した。

#### 【0023】実施例3

基材シート用樹脂として実施例2で用いた中間層用樹脂を用いて、厚み4.0mmの単層シートとし、中間層を  
表1

設けなかった外は、実施例1と同様にして、3層のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体を製造し、得られた積層体について、透明性及び耐候性を評価して、結果を表1に示した。

#### 【0024】比較例1

実施例1において、アクリル系樹脂被覆層を設けなかった外は、実施例1と同様にして、3層のポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体を製造し、得られた積層体について、透明性及び耐候性を評価して、結果を表1に示した。

#### 【0025】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
<b>透明性</b>				
ヘーズ (%)	0.9	0.7	0.9	0.9
<b>耐候性</b>				
照射後色調				
L*	92.8	92.7	93.0	43.2
a*	0.1	0.1	0.1	0.3
b*	2.3	2.5	2.3	4.5
照射前色調				
L*	94.0	93.8	94.1	94.1
a*	0.0	0.1	0.0	0.0
b*	1.4	1.3	1.3	1.4
$\Delta E^{*}_{ab}$	1.5	1.6	1.5	51

#### 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、透明性に優れると共に、

耐候性に優れ、特に色調変化の小さいポリエチレンテレフタレート系樹脂積層体を提供することができる。